

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-347859

(43)Date of publication of application : 03.12.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/033  
C08L 33/08  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
H01L 21/027  
H05K 3/06

(21)Application number : 03-167364

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1991

(72)Inventor : KUSHI KENJI  
INUKAI KENICHI  
KOYANAGI SEIYA  
IKEMOTO SHUICHI

## (54) CROSSLINK CURING TYPE RESIN COMPOSITION

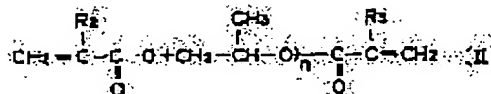
### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To shorten the time for peeling and to prohibit the easy dissolution of peeled pieces into a peeling liquid by incorporating a thermoplastic polymer for a specific binder, crosslinkable monomer and photopolymn. initiator which are respectively specific into the above compsn.

**CONSTITUTION:** This compsn. is constituted by incorporating the thermoplastic polymer for the binder consisting of a 1st polymerizable material, such as methacrylic acid, a 2nd polymerizable material, such as the compd. expressed by formula I, i.e., styrene, a 3rd polymerizable material consisting of methyl acrylate, etc., and a 4th polymerizable material consisting of methyl methacrylate, etc., the crosslinkable monomer contg. the compd. expressed by formula II, and the photopolymn. initiator at specific ratios into the compsn. In the formula I R1 denotes H, 1 to 6C alkyl group or halogen group. In the formula II, R2 and R3 denote H or CH3; (n) is such a positive integer as to be 5 to 9. The time for peeling is short and the peeled pieces are adequately sized. In addition, the peeled pieces are hardly soluble in the peeling liquid and the alkaline etching liquid resistance is improved.



(I)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-347859

(43) 公開日 平成4年(1992)12月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033		9019-2H		
C 0 8 L 33/08	L J A	7242-4J		
G 0 3 F 7/004	5 1 2	7124-2H		
7/027	5 0 2	9019-2H		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求 未請求 請求項の数3(全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平3-167364	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月24日	(72) 発明者	申 憲治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	犬飼 健一 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	小▲柳▼ 精也 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 剥離時間が極めて短かく、剥離片が適当なサイズになり、剥離片が剥離液に容易に溶解せず、なおかつ耐アルカリエッチング液性に優れたアルカリ現像型光重合性又は放射線重合型の架橋硬化型樹脂組成物を得る。

【構成】 (a) メタクリル酸などの第1重合性物質18.5～21.5wt%、スチレンなどの第2重合性物質2～10wt%、メチルアクリレートなどからなる第3重合性物質10～40wt%およびメチルメタクリレートなどの第4重合性物質30～65wt%からなるバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、(b) ペンタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどを必須成分として含有するエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体25～50重量部、(c) 光重合開始剤0～10重量部からなり酸価が49～85である樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

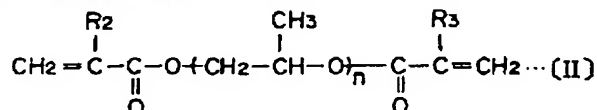
【請求項1】 (a) 3～15個の炭素原子を有するα、β-不飽和カルボキシ基含有単量体の1種またはそれ以上の化合物から成る第1重合性物質18.5～21.5重量%、一般式〔I〕

【化1】



.....〔I〕

(式中R<sub>1</sub>はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基またはハロゲン原子である)で示される化合物およびその環置換誘導体より成る群から選ばれる1種またはそ\*

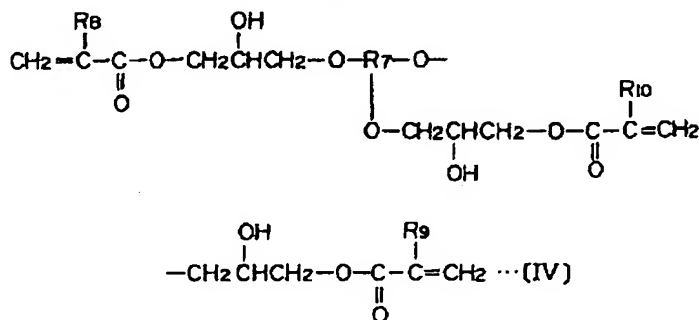


(式中R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>であり、nは5～9になるような正の整数である)で示される化合物を51～100重量%含有する1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体25～50重量部、および

(c) 光重合開始剤0～10重量部なる範囲で総量100重量部となるように組合せ酸価が49～85である架橋硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体(b)が、前記一般式〔II〕で示される化合物の少なくとも1種を51～95重量%含有し、且つ一般式〔III〕

【化3】



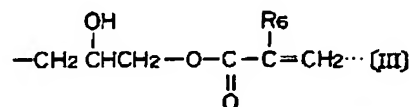
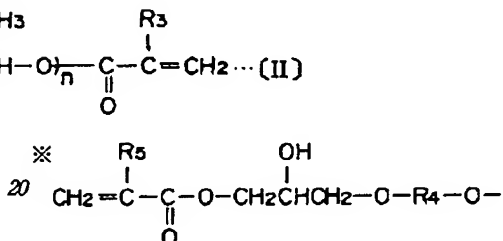
(式中R<sub>7</sub>は3～15個の炭素原子を有する有機残基R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>である)で示される化合物から選ばれた少なくとも1種を5～49重量%含有することを特徴とする請求項1記載の架橋硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 前記一般式〔II〕で示される化合物のオキシプロピレン繰返し単位数がn=7であることを特徴とする請求項1または2に記載の架橋硬化型樹脂組成

2

\*れ以上の化合物から成る第2重合性物質2～10重量%アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルアクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第3重合性物質10～40重量%、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートおよびヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第4重合性物質30～65重量%を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、(b)一般式〔II〕

【化2】

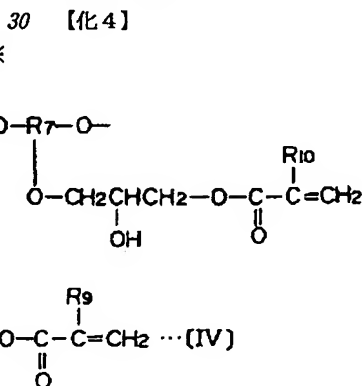


(式中R<sub>4</sub>は2～33個の炭素原子を有する有機残基、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>である)

および一般式〔IV〕

【化4】

※



物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルカリ性水溶液によって現像可能な光重合性又は放射線重合性の架橋硬化型樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年プリント配線板作製用フォトレジス

トとして光重合性樹脂層を支持フィルムと保護フィルムとでサンドイッチ状にはさんだ構造のいわゆるドライフィルムレジストが広く使用されている。光重合性樹脂層としては未露光部を塩素系有機溶剤で現像除去する溶剤現像型と、未露光部をアルカリ水溶液によって現像除去するアルカリ現像型とが知られているが、環境への影響および製造コストの有利さからアルカリ現像型のドライフィルムレジストが主流になりつつある。

【0003】保護フィルムと支持フィルムとを有するアルカリ現像型ドライフィルムレジストの使用法はまず、該ドライフィルムレジストより保護フィルムを剥離しながら光重合性樹脂面を銅張積層板に熱にてラミネートし、次いでレジストフィルムの支持フィルム面にフォトリソツールを密着させ要硬化部を紫外線等で露光硬化させる。次いで支持フィルムを剥がした後炭酸ナトリウムなどの弱アルカリ水溶液により未露光部を現像除去しレジストの回路パターンを得る。

【0004】この後、半田スルーホール法の場合には、銅めっきおよび半田めっきを施した後、硬化レジストを強アルカリ水溶液で剥離し、さらに露出した銅をエッチングすることによりプリント配線板を得る。また、銅スルーホール法の場合には、銅表面をエッチングした後、水酸化ナトリウムなどの強アルカリ水溶液によって硬化レジストを剥離させ、プリント配線板を得る。銅の不要部分を除去するエッチング液としては塩化第二銅、塩化第二鉄、過酸化水素／硫酸等の酸性エッチング液、銅アンモニウム錯イオンを主成分とするアルカリエッチング液等がある。

【0005】上記工程中、ドライフィルムレジストは、エッチングレジストあるいはめっきレジストとして十分な耐性を有していなければならないことは当然のことであり、これまでは主にこのような耐性を向上させる為に種々の検討が成されてきた。

【0006】特に近年、細線形成に優れているといわれているアルカリエッチングが注目されているが、アルカリ現像型ドライフィルムレジストは、組成中にカルボキシル基を有している為、本質的にアルカリ液中で膨潤しやすく、従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストは、アルカリエッチング液に対する耐性に劣るという欠点を有していた。

【0007】また、従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストの中で剥離時間が短いものは、強アルカリ性の剥離液によって剥離した硬化レジスト剥離片が、その剥離液に溶解しやすいという欠点を有していた。硬化レジスト剥離片が剥離液に溶解しやすいと、剥離片が剥離槽中に滞留している間に容易に膨潤してゲル状となり、このゲル状物が剥離片を回収するために剥離機に設けられたフィルターの目を煩雑に詰まらせる。その結果剥離液の循環量が減少して硬化レジストの剥離ができなくなったり、剥離液が剥離槽からオーバーフローし、槽

の周囲を汚染することがあった。

【0008】さらに従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストの中で剥離時間が短いものは、強アルカリ性の剥離液によって剥離した硬化レジスト剥離片のサイズが大きすぎるあるいは小さすぎるという欠点を有していた。剥離片が大きすぎると(>45mm角)、その剥離片が自動剥離機の搬送ローラーにからみつき装置のトラブルを引き起こすことがあった。このため特開昭64-10235号公報では特定の架橋性モノマーを使用することにより、剥離片のサイズを細片化する試みが成されているが、剥離片が微細であると(<2mm角)、剥離機に設けられた剥離片回収用のフィルターのメッシュを通り抜けやすくなるので、剥離片が液循環ポンプやスプレーノズル内にまで入り込み、剥離液の循環を阻害したり、除去されずに剥離液中に長時間滞留する剥離片により剥離液の劣化が急速に進んだり、剥離片が溶解し、煩雑に液交換をしなければならなかった。

【0009】このように従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストでは、耐アルカリエッチング液性、短かい剥離時間、適当な剥離片のサイズおよび剥離片の剥離液への非溶解性を同時に満足させることはできなかった。

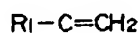
【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記欠点を克服し剥離時間が極めて短かく、剥離片が適当なサイズになり、剥離片が剥離液に容易に溶解せず、なおかつ耐アルカリエッチング液性に優れたアルカリ現像型光重合性又は放射線重合型の架橋硬化型樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、次のような架橋硬化型樹脂組成物を使用することでこれらの目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、(a) 3~15個の炭素原子を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボキシル基含有単量体の1種またはそれ以上の化合物から成る第1重合性物質18.5~21.5重量%、一般式〔I〕

【化5】



.....〔I〕

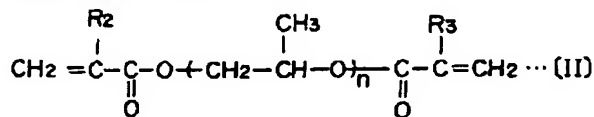
(式中 $R_1$ はH、1~6個の炭素原子を有するアルキル基またはハロゲン原子である)で示される化合物およびその環置換誘導体より成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第2重合性物質2~10重量%、アルキル基が1~8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびヒドロキシアルキル基が2~8個の

5

炭素原子を有するヒドロキシルアルキルアクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第3重合性物質10～40重量%、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートおよびヒドロキシルアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒ

6

\* ドロキシルアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第4重合性物質30～65重量%を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、(b)一般式(II)



(式中R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>であり、nは5～9になるような正の整数である)で示される化合物を51～100重量%含有する1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体25～50重量部、および

(c)光重合開始剤0～10重量部なる範囲で総量100重量部となるように組合せ、酸価が49～85である架橋硬化型樹脂組成物にある。

【0012】以下、本発明を詳しく説明する。

【0013】本発明の架橋硬化型樹脂組成物を構成するバインダー用熱可塑性重合体中には、炭酸ナトリウム等のアルカリ希薄水溶液で現像できるよう、3～15個の炭素原子を有するα、β-不飽和カルボキシル基含有単量体の1種またはそれ以上を第1重合性物質として18.5～21.5重量%なる割合で共重合させることが必要である。使用し得るこのカルボン酸型単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、プロピオール酸、マレイン酸およびフマル酸などがあり、またこれらの半エステル類あるいは無水物も使用可能である。

【0014】これらのうち最も好ましい化合物はアクリル酸とメタクリル酸である。これらのカルボン酸型成分は、共重合体中の含有量が18.5～21.5重量%、好ましくは19～21重量%の範囲となるように用いることが望ましい。共重合体中のカルボン酸成分含有量が18.5重量%未満のものはアルカリ水溶液によって現像する際の現像時間が長くなりすぎて解像度の低下を引き起こす。一方、該カルボン酸の共重合量が21.5重量%を越えたものは、アルカリエッチング液に対する耐性が低下し、アルカリエッチング中に硬化レジストが基材より剥離する。

【0015】バインダー樹脂中に共重合させる第2重合性物質は、前記の一般式(I)で示される化合物である。該物質のベンゼン環は、ニトロ基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシル基、スルホン基、ヒドロキシル基またはハロゲン等の官能基で置換されていてもよく、ベンゼン核の置換残基は1～5の範囲であってよい。好ましい置換基は、メチルまたはt-ブチル基等の単一のアルキル基である。これらの化合物のうち最も好ましい化合物はスチレンである。これらの第2の重合性成分は、バインダー用熱可塑性共重合体中2～10重量%、

好ましくは3～9重量%の範囲となるように共重合させることが必要である。該成分の共重合量が2重量%未満のものでは優れた耐薬品性、特に耐アルカリエッチング液性を備えたレジスト材を得ることができず、逆に該成分が10重量%を越えたものでは得られるドライフィルムレジストの現像や剥離に要する時間が長くなる。

【0016】バインダー樹脂中に含有され得る第3重合性物質は、炭素原子数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび炭素原子数2～8のヒドロキシルアルキル基を有するヒドロキシルアルキルアクリレートである。これらの化合物の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。これらの化合物のうち最も好ましい化合物は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートである。

【0017】これらアクリレート型成分は、本発明の架橋硬化型樹脂組成物に適度な柔軟性を付与するため、バインダー用熱可塑性共重合体に10～40重量%、好ましくは15～35重量%の範囲となるように共重合させることが必要である。アクリレート型成分の含有量が10重量%未満のものでは十分に柔軟性のあるドライフィルムレジストが得られず、基材への密着性、基材表面の凹凸へのレジスト樹脂の埋まり込み性が不十分でレジストの耐アルカリエッチング液性が低下する。一方該第3の重合性物質の共重合量が40重量%を越えたものは逆にレジスト樹脂が柔らかすぎて得られるドライフィルムレジストをロールに巻いて保存する際にレジスト樹脂が支持フィルムの間から経時的ににじみ出るいわゆるコールドフロー現象の原因となる。

【0018】バインダー樹脂中に共重合する第4重合性物質は、第3重合性物質のアルキルアクリレートまたはヒドロキシルアルキルアクリレートと相まってバインダー用熱可塑性重合体に適度なガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を与えるために共重合されるものであり、炭素原子数1～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレートおよび炭素原子数2～8のヒドロキシルアルキル基を有するヒドロ

キシアルキルメタクリレートである。これらの化合物の例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。これらの化合物のうち最も好ましい化合物はメチルメタクリレートである。これらメタクリレート成分は、バインダー用熱可塑性共重合体中30

【0019】本発明の目的を達成するには、本発明において使用するバインダー用熱可塑性重合体は前記特定の単量体から成る重合体であることが必要であり、また重量平均分子量は40,000~500,000の範囲のものが望ましい。重量平均分子量が40,000未満のものはドライフィルムレジストとした際にコールドフロー現象を起こしやすく、逆に重量平均分子量が500,000を越えたものは未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が不足し、その現像性が劣り現像時間が極めて長くなりすぎて解像度の低下および回路パターンの生産性の低下を引き起こす。

【0020】本発明において使用するバインダー用熱可塑性重合体は、光重合性樹脂組成物100重量部中に40~70重量部、好ましくは45~65重量部含有される。バインダー用熱可塑性重合体の含有量が40重量部未満の光重合性樹脂組成物は得られるドライフィルムレジストの感光層のフィルム形成性が損われ十分な膜強度が得られずコールドフローが発生しやすい。一方該熱可塑性重合体の含有量が70重量部を越えたものは光硬化膜がもろく、基材との密着力が損われ、十分な耐薬品性、特に耐アルカリエッチング液性が得られない。

【0021】本発明の組成物を構成する1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する1種またはそれ以上の化合物よりなる架橋性単量体中には、前記の一般式【II】で示される化合物を51~100重量%含有することが必須である。該化合物の含有量が51重量%未満の架橋性単量体を用いて得たドライフィルムレジストは、そのアルカリ水溶液による硬化レジストの剥離時間が増大すると共に剥離片が剥離液に極めて溶解しやすくなり、また剥離片を適当なサイズに制御することが困難になる。

【0022】一般式【II】中、*n*は*n*=5~9になるような正の整数である。*n*が4以下なる化合物を用いて作った架橋硬化型樹脂組成物を硬化させた場合にはその架橋密度が上がりすぎて剥離時間が長くなるだけでなく、硬化レジストの剥離片が細くなり過ぎて剥離機のフィルターのメッシュを通り抜けやすくなり好ましくない。一方*n*が10以上のものを用いて作った架橋硬化型樹脂

組成物は逆に硬化性が不十分となり耐薬品性、特に耐アルカリエッチング液性が低下するだけでなく、剥離片が大きすぎて剥離機の搬送ローラーにからみつき好ましくない。

【0023】一般式【II】で示される化合物の例としてはペンタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートであり、市販品としては例えばNK-エステル9PG、NK-エステルAPG-400(いずれも新中村化学工業(株)製)等がある。中でも好ましい化合物は【II】式において*n*=7であるヘプタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートであり、市販品としては例えばNK-エステルAPG-400(新中村化学工業(株)製)等がある。これらは単独で用いてもよいが、2種以上を混合して使用してもよい。

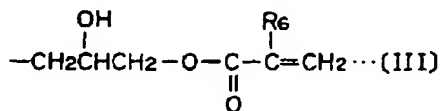
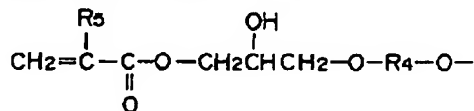
【0024】本発明の架橋硬化型樹脂組成物に本発明の目的である硬化レジストの優れた易剥離性と適当な剥離片サイズ、剥離片のアルカリ溶液への非溶解性および耐アルカリエッチング液性を付与するためには、前記特定のバインダー用熱可塑性重合体40~70重量部に対し、式【II】で示される架橋性単量体を特定量配合した架橋性単量体を25~50重量部併用することが必要不可欠であって、本発明の範囲外の組成物では本発明の目的である優れた易剥離性と適当な剥離片サイズ、剥離片非溶解性および耐アルカリエッチング液性を同時に達成し得たドライフィルムレジストとすることはできない。本発明で使用する熱可塑性重合体は前記したように特定量のカルボン酸型単量体を共重成分として使用することによりアルカリ水溶液によるレジストの現像および剥離を可能にするが、特に一般式【II】で示される架橋性単量体をこれらの熱可塑性重合体に特定量以上配合することによって、従来技術からは予期せぬほど優れた易剥離性、適当な剥離片サイズ、剥離片非溶解性および耐アルカリエッチング液性を発現し得たドライフィルムレジストとすることができたのである。

【0025】その詳細な機構は十分には解明できていないが、一般式【II】で示される架橋性単量体を使用することによって光重合性樹脂組成物が適度に硬化すると共に、架橋性単量体【II】の適度な親水性のために硬化レジストがアルカリ水溶液によって膨潤する際の膨潤圧不均一性が大きくなるため易剥離性が向上し、且つ硬化レジストが適度な大きさに割れながら剥離したものと予想される。またこの架橋性単量体【II】の分子構造が反面適度に疎水性であるためにアルカリ水溶液への溶解性が低下し剥離片が非溶解化するとともにアルカリエッチング液に対する耐性が向上したものと考えられる。

【0026】一般式【II】で示される架橋性単量体以外

に使用できる架橋性単量体としては1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であればよく、その例としてはフェノキシジエトキシ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリプロピレンオキシフェニル]プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリス[ポリエトキシ(メタ)アクリレート]、トリメチロールプロパントリス[ポリプロピレンオキシ(メタ)アクリレート]、イソシアヌル酸トリエチロールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリエチロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートや、

【0027】また、一般式(II)で $n=1\sim 4$ の化合物、式(II)で $n$ が10以上の化合物等の多価アルコールの(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート\*



(式中 $\text{R}_4$ は2~3個の炭素原子を有する有機残基、 $\text{R}_5$ および $\text{R}_6$ はHまたは $\text{CH}_3$ である)および一般式

\*ト、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ウンデカプロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、アジピン酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等の2官能エポキシ(メタ)アクリレート類、グリセロールトリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、フロログルシントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート等の3官能エポキシ(メタ)アクリレート類、 $n$ -ブトキシメチルアクリルアミド、 $i$ so-ブトキシメチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体およびウレタン(メタ)アクリレート類などが挙げられこれらは1種あるいは混合して使用することができるし、使用しなくてもよい。

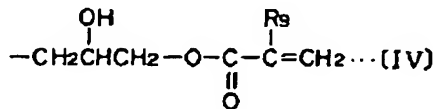
【0028】中でも好ましくは、1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体(b)が、前記一般式(II)で示される化合物の少なくとも1種を51~95重量%含有し、且つ一般式(III)

【化7】

【IV】

【化8】





【0031】これら一般式(III)および(IV)で示

50 【0037】さらに本発明の架橋硬化型樹脂組成物は酸

価が49~85であることが必要である。酸価が49未満のものは、アルカリ水溶液によって現像する際の現像時間が長くなりすぎて解像度の低下を引き起こす。また、酸価が85を越えたものは耐アルカリエッチング液性が大幅に低下する。

【0038】本発明の架橋硬化型樹脂組成物には、耐アルカリエッチング液性をより一層向上させるためにテトラゾールまたはその誘導体を含有させることが好ましい。テトラゾールあるいはその誘導体は少量の添加で金属面への密着性を向上させることができ、その例としては1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、5-アミノ-2-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール等が挙げられ、これらは1種以上を併用できる。上記テトラゾール類以外の化合物たとえばベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール等は耐アルカリエッチング液性を向上させるには多量に使用しなければ優れた効果が得られにくく、一方多量に使用すると本発明の架橋硬化型樹脂組成物の感度を低下させるだけでなく、現像後あるいは剥離後も銅表面にこれらの化合物が残留してエッチングを遅らせるため好ましくない。テトラゾールあるいはその誘導体の使用量は、バインダー用熱可塑性重合体、架橋性単量体および光重合開始剤の合計100重量部に対し0.005~5重量部の範囲であることが好ましい。0.005重量部未満では耐アルカリエッチング液性の向上が明確には認められず、一方5重量部を越えると架橋硬化型樹脂組成物への溶解に長時間を要し、また架橋硬化型樹脂組成物の感度も低下する。

【0039】本発明の架橋硬化型樹脂組成物は必要に応じて熱重合禁止剤、染料、可塑剤および充填剤のような成分を添加することもできる。

【0040】本発明の架橋硬化型樹脂組成物は希釈剤の不存在下でもそのまま対象とする基材上に製膜することができるが、沸点のあまり高くない溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロロメタン、クロロホルム、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の1種またはそれ以上に溶解、混合して使用した方が製膜は容易である。これら溶剤の使用量は架橋硬化型樹脂組成物100重量部に対して200重量部以下、好ましくは50~150重量部である。

【0041】また、本発明の架橋硬化型樹脂組成物を用いてドライフィルムレジストを形成させるには、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールドクターコーター、コンマコーター、リパースロールコーター、トランスファロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター等を用いて塗布することができるが、組成物に溶剤を使用する場合

には溶剤を飛散させる必要がある。支持体としてはポリエステル等のプラスチックフィルムが主に用いられる。乾燥機としては可燃性有機溶剤を使用する場合には安全性の点から蒸気による空気加熱式の熱源を備えたものを用い乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方式およびノズルより支持体に吹きつける方式等が用いられる。乾燥機の形状は、アーチ式、フラット式等目的に合わせて選択して用いられる。

【0042】乾燥後のドライフィルムレジストには必要ならばポリエチレンやポリプロピレンのような保護フィルムをラミネートして用いてもよい。

【0043】以上のようにして製造したドライフィルムレジストは易剥離性、剥離片サイズおよび剥離片非溶解性が極めて良好で、アルカリエッチング用レジストとして作業性、工程通過性能に優れ、高解像度パターンが得られる。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

20 【0045】合成例

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1000mlの4つ口フラスコに、窒素雰囲気下でイソプロピルアルコール100g、メチルエチルケトン100gおよび表1に示した組成の単量体200gを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。次いでアゾビスイソブチロニトリル1.0gを10gのイソプロピルアルコールに溶解して添加し、4時間重合した。次いで1.0gのアゾビスイソブチロニトリルを10gのイソプロピルアルコールに溶解し、これを30分置きに5回に分けて添加した後、フラスコ内温を溶剤の沸点まで上昇させてその温度で2時間重合させた。重合終了後イソプロピルアルコール100gを添加して重合反応物をフラスコより取り出し、バインダー樹脂溶液を調製し表1に示したバインダー用樹脂溶液A~Hを得た。なお、各組成における単量体混合物の重合率はいずれも99.5%以上であった。またバインダー樹脂溶液中の固型分量はいずれも38.7重量%であった。

【0046】実施例1~14、比較例1~16

合成例で得たバインダー樹脂溶液A~Hを用いて表2ないし表5に示した組成を有する光重合性の樹脂組成物を調合した。

【0047】この調合した樹脂組成物をプロペラ型ミキサーで攪拌し、ブレードコートにより厚さ25μm、幅360mmのポリエステルフィルム上に塗工幅340mmに塗布した。次いで幅400mm、高さ100mm、長さ8mの乾燥機中を向流にして熱風を送り込み、乾燥塗工厚さを50μmとした。この時の塗工速度は5m/分、熱風温度を90℃とした。次いでその乾燥塗膜上に、厚さ35μmのポリエチレン製保護フィルムをラミネートして、その後120mの長さにロールに巻き取つ

た。このロールを23℃の恒温室に横向きにして5日間放置し、ロール端面からのコールドフローの状態を目視で観察し、その結果を表6および表7に示した。

【0048】得られたドライフィルムレジストは、保護フィルムを剥離しながら塗布膜面を銅張積層板に熱ラミネートし、銅張積層板の温度が室温に戻った後、ポリエステルフィルム面にフォトリソを密着して超高圧水銀灯で露光した。超高圧水銀灯はウシオ電機USH-102Dを用い、100mJ/cm<sup>2</sup>照射した。この際の露光強度はウシオ電機紫外線強度計UIT-100に受光器UVD-365Pを取りつけて測定し、5mw/cm<sup>2</sup>とした。露光後20分放置して支持フィルムを剥離して、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。現像は液温30℃、スプレー圧1.4kg/cm<sup>2</sup>とし、スプレーと基板の距離を10cmとしてパターン形成を行なった。次いでアルカリエッチング液エープロセス液（メルテックス社（株）製）を用い、PH8.1~8.5、温度50℃で浸漬法によるエッチングを行ない、水洗、乾燥を行なった。

【0049】エッチング後のサンプルを用いて、45℃の3%水酸化ナトリウム水溶液でレジストを剥離した。剥離はサンプルとスプレーノズルとの距離を10cmとし、スプレー圧1.0kg/cm<sup>2</sup>で行なった。この時のレジストの剥離に要した時間と剥離片のサイズを測定し、その結果も表6~7に示した。

【0050】剥離評価後の剥離片を回収し、3%水酸化ナトリウム水溶液を入れたビーカー中に入れ密封した後、恒温水槽を用いて45℃に24時間保ち、剥離片が溶解したかどうかを目視で観察した。その結果も表6~7に示した。

【0051】レジストを剥離した後、エッチングした銅パターンをアルカリエッチング液のしみ込みによる銅パターンの変色の度合を目視により評価することにより、耐アルカリエッチング液性を評価した。結果を表6~7に示した。

【0052】なお、表7の比較例1では、現像時間が極めて長く、比較例4では現像時間が長い不都合が認められた。

【0053】表2ないし表5におけるバインダー樹脂溶液の固形分量は、いずれも38.7重量%、従って固形分として38.7重量部、46.4重量部、58重量部、62.9重量部、65重量部、71.6重量部の熱可塑性重合体を含有するバインダー樹脂溶液の量は、それぞれ100重量部、119.9重量部、144.7重

量部、162.5重量部、168重量部、185重量部となる。

【0054】また、表2ないし表5に示した略号は、次のとおりである。

b-1; ヘプタプロピレングリコールジアクリレート、商品名NKエステルAPG-400（新中村化学工業（株）製）

b-2; ヘプタプロピレングリコールジメタクリレート

b-3; プロピレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、商品名デナコールアクリレートDA-911（ナガセ化成工業（株）製）

b-4; グリセロールトリグリシジルエーテルトリアクリレート、商品名デナコールアクリレートDA-314（ナガセ化成工業（株）製）

b-5; トリプロピレングリコールジアクリレート、商品名NKエステルAPG-200（新中村化学工業（株）製）

b-6; テトラプロピレングリコールアクリレート

b-7; ウンデカプロピレングリコールジアクリレート

b-8; トリメチロールプロパントリアクリレート

b-9; テトラエチレングリコールジアクリレート

c-1; ベンゾフェノン

c-2; ミヒラーズケトン

d-1; 5-フェニルテトラゾール

d-2; 5-アミノテトラゾール

d-3; 5-メチレンブルー

【0055】さらに、表6および表7における評価は以下の通りである。

耐アルカリエッチング液性

30 評価基準 ◎: アルカリエッチング液しみ込みによる銅パターンの変色がない。

○: アルカリエッチング液しみ込みは若干認められるが、実用上問題ない。

×: アルカリエッチング液しみ込みが認められ実用上問題となる。

××: エッチング中にレジストが剥離し銅パターンが剥離する。

剥離片の大きさ

大: >45mm角

40 中: 3~40mm角

小: <2mm角

【0056】

【表1】

表 1

バインダー樹脂溶液	A	B	C	D	E	F	G	H
メタクリル酸	20	17	23	20	20	21	20	21
スチレン	5	5	5	1	15	9	5	7
メチルアクリレート	25	33	22	24	25	5	45	-
メチルメタクリレート	50	45	50	55	40	65	30	47
n-ブチルアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	25

【0057】

【表2】

表2

実施例	1	2	3	4	5	6	7
A	58		46.4	82.9	58	58	58
B							
C							
D							
E							
F							
G							
H		58					
b-1	20	20	33		30	18	21
b-2				20			
b-3							14
b-4							
b-5							
b-6							
b-7							
b-9	15	15	13	10	5	17	
c-1	6	6	6.6	6.1	6	6.3	6
c-2	1	1	1	1	1	1	1
d-1							
d-2							
d-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酸価	76.9	80.7	61.5	83.4	76.9	76.9	76.9

【0058】

50 【表3】

表3

実施例	8	9	10	11	12	13	14
A	58	58	58	58	58	58	58
B							
C							
D							
E							
F							
G							
H							
b-1		24	21	28		20	20
b-2	28				24		
b-3	5	9				10	10
b-4			14	5	9		
b-5							
b-6							
b-7							
b-8					2		5
b-9	2	2		2		5	
c-1	6	6	6	6	6	6	6
c-2	1	1	1	1	1	1	1
d-1						0.3	
d-2							0.3
d-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酸 化	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9

【0059】

30 【表4】

表4

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
A								38.7
B	58							
C		58	58					
D				58				
E					58			
F						58		
G							58	
H								
b-1	20	20	20	20	20	20	20	35
b-2								
b-3	10	10	10	10	10	10	10	14
b-4								
b-5								
b-6								
b-7								
b-8								
b-9	5	5	5	5	5	5	5	5
c-1	6	6	6	6	6	6	6	6.3
c-2	1	1	1	1	1	1	1	1
d-1								
d-2		1.0						
d-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酸価	65.3	88.4	88.4	76.9	76.9	80.7	76.8	51.3

【0060】

30 【表5】

表5

比較例	9	10	11	12	13	14	15	16
A	71.6	71.6	58	58	58	58	58	69
B								
C								
D								
E								
F								
G								
H								
b-1	15	15		15				16
b-2								
b-3	5	5		10	10	10	10	5
b-4								
b-5					20			
b-6						20		
b-7							20	
b-8			20					
b-9	2	2	15	10	5	5	5	3
c-1	5.4	5.4	6	6	6	6	6	6
c-2	1	1	1	1	1	1	1	1
d-1		1.0						
d-2								
d-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酸価	94.9	94.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	91.5

[0061]

30 【表6】

表 6

	コールド フロー	耐アルカリ エッチング液性	剥離時間 (秒)	剥離片の 大 き さ	剥離片溶解性 (24時間後)
実施例 1	無し	○	52	中	不 溶
" 2	無し	○	52	中	不 溶
" 3	無し	○	60	中	不 溶
" 4	無し	○	49	中	不 溶
" 5	無し	○	53	中	不 溶
" 6	無し	○	49	中	不 溶
" 7	無し	◎	40	中	不 溶
" 8	無し	◎	45	中	不 溶
" 9	無し	◎	43	中	不 溶
" 10	無し	◎	40	中	不 溶
" 11	無し	◎	45	中	不 溶
" 12	無し	◎	43	中	不 溶
" 13	無し	◎	50	中	不 溶
" 14	無し	◎	50	中	不 溶

【0062】

【表7】

表 7

	コールドフロー	耐アルカリ エッチ 液性	剥離時間 (秒)	剥離片の 大 き さ (注2)	剥離片溶解性 (24時間後)
比較例 1	無し	○	90	中	不 溶
" 2	無し	××	48	中	不 溶
" 3	無し	××	48	中	不 溶
" 4	無し	×	43	中	不 溶
" 5	無し	○	95	中	不 溶
" 6	無し	×	43	中	不 溶
" 7	全面にコールドフロー	○	45	中	不 溶
" 8	全面にコールドフロー	○	75	中	不 溶
" 9	無し	×	70	中	溶 解
" 10	無し	×	70	中	溶 解
" 11	無し	○	135	中	溶 解
" 12	無し	○	135	小	溶 解
" 13	無し	○	110	大	溶 解
" 14	無し	○	100	小	溶 解
" 15	無し	×	70	中	不 溶
" 16	無し	×	43	中	不 溶

【0063】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の架橋硬化型樹脂組成物をドライフィルムレジストに用いることにより、剥離時間が短かく、剥離片が適当なサイズになり、かつ剥離片が剥離液に容易に溶解せず、なおかつ耐アルカリエッチング液性が良好であるという特徴を発見

50

することが可能となり、その結果、アルカリによる銅表面の変色や半田剥離機搬送ローラーへの剥離片のからみつきや剥離液の急速な劣化、あるいは剥離機のフィルターの目詰まりといったトラブルが解消され、かつ高生産であることから、その工業的価値はきわめて大である。



## 【手続補正書】

【提出日】平成3年10月3日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

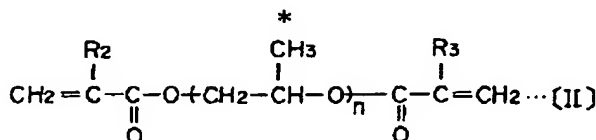
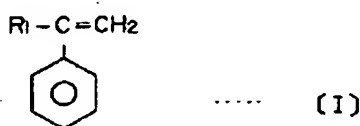
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 (a) 3～15個の炭素原子を有するα、β-不飽和カルボキシル基含有単量体の1種またはそれ以上の化合物から成る第1重合性物質18、5～21.5重量%、一般式〔I〕

【化1】



(式中R<sub>1</sub>、およびR<sub>2</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>であり、nは5～9になるような正の整数である)で示される化合物を51～100重量%含有する1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体25～50重量部、および

(c) 光重合開始剤0～10重量部なる範囲で総量100重量部となるように組合せ酸価が49～85である架橋硬化型樹脂組成物。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】また、従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストの中で剥離時間が短いものは、強アルカリ性の剥離液によって剥離した硬化レジスト剥離片が、その剥離液に溶解しやすいという欠点を有していた。硬化レジスト剥離片が剥離液に溶解しやすいと、剥離片が剥離槽中に滞留している間に容易に膨潤してゲル状となり、このゲル状物が剥離片を回収するために剥離機に設けられたフィルターの目を頻繁に詰まらせる。その結果剥離液の循環量が減少して硬化レジストの剥離ができなくなったり、剥離液が剥離槽からオーバーフローし、槽の周囲を汚染することがあった。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

\* (式中R<sub>1</sub>はH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基またはハロゲン原子である)で示される化合物およびその環置換誘導体より成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第2重合性物質2～10重量%、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルアクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第3重合性物質10～40重量%、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートおよびヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種またはそれ以上の化合物から成る第4重合性物質30～65重量%を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、(b)一般式〔II〕

【化2】

## 【補正内容】

【0008】さらに従来のアルカリ現像型ドライフィルムレジストの中で剥離時間が短いものは、強アルカリ性の剥離液によって剥離した硬化レジスト剥離片のサイズが大きすぎるあるいは小さすぎるという欠点を有していた。剥離片が大きすぎると(>45mm角)、その剥離片が自動剥離機の搬送ローラーにからみつぎ装置のトラブルを引き起こすことがあった。このため特開昭64-10235号公報では特定の架橋性モノマーを使用することにより、剥離片のサイズを細片化する試みが成されているが、剥離片が微細であると(<2mm角)、剥離機に設けられた剥離片回収用のフィルターのメッシュを通り抜けやすくなるので、剥離片が液循環ポンプやスプレーノズル内にまで入り込み、剥離液の循環を阻害したり、除去されずに剥離液中に長時間滞留する剥離片により剥離液の劣化が急速に進んだり、剥離片が溶解し、頻繁に液交換をしなければならなかった。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】また、表2ないし表5に示した略号は、次のとおりである。

b-1;ヘプタプロピレングリコールジアクリレート、商品名NKエステルAPG-400(新中村化学工業(株)製)

b-2;ヘプタプロピレングリコールジメタクリレート

b-3 ; プロピレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、商品名デナコールアクリレートDA-911 (ナガセ化成工業 (株) 製)

b-4 ; グリセロールトリグリシジルエーテルトリアクリレート、商品名デナコールアクリレートDA-314 (ナガセ化成工業 (株) 製)

b-5 ; トリプロピレングリコールジアクリレート、商品名NKエステルAPG-200 (新中村化学工業 (株) 製)

b-6 ; テトラプロピレングリコールアクリレート

b-7 ; ウンデカプロピレングリコールジアクリレート

b-8 ; トリメチロールプロバントリアクリレート

b-9 ; テトラエチレングリコールジアクリレート

c-1 ; ベンゾフェノン

c-2 ; ミヒラーズケトン

d-1 ; 5-フェニルテトラゾール

d-2 ; 5-アミノテトラゾール

d-3 ; メチレンブルー

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027				
H 0 5 K 3/06		J 6921-4E		

(72) 発明者 池本 修一  
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内